

09/50004 PCT/JP 99/03806

09.08.99

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 27 SEP 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年 7月14日

出 願 番 号  
Application Number:

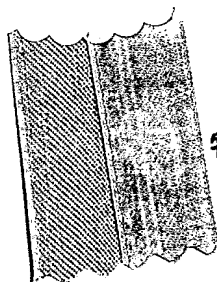
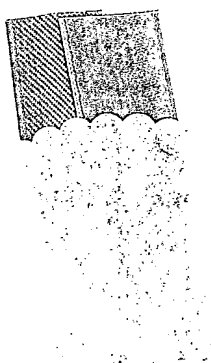
平成10年特許願第214919号

出 願 人  
Applicant(s):

大日本印刷株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT

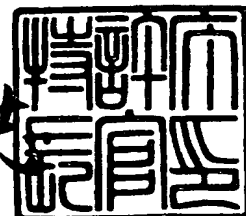
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



1999年 8月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

山 佐 健 一



出証番号 出証特平11-3059791

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2282

【提出日】 平成10年 7月14日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 B32B 7/00

【発明の名称】 化粧シート及び化粧板

【請求項の数】 5

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

    【氏名】 伊藤 公夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000002897

    【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077573

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 細井 勇

    【電話番号】 03-5565-1221

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 011877

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9712826

【書類名】明細書

【発明の名称】化粧シート及び化粧板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材シート上に印刷層を形成し、その印刷層上に電離放射線硬化型樹脂より構成される保護層を積層してなる化粧シートにおいて、前記印刷層と保護層の間に電離放射線硬化型樹脂の硬化時の収縮を緩和する下塗り層を設けたことを特徴とする化粧シート。

【請求項 2】 下塗り層の膜厚が  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の化粧シート。

【請求項 3】 電離放射線硬化型樹脂の架橋間平均分子量が 100 以上 200 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の化粧シート。

【請求項 4】 電離放射線硬化型樹脂が電子線硬化型樹脂である請求項 1 記載の化粧シート。

【請求項 5】 請求項 1 記載の化粧シートを化粧板基材に貼着してなることを特徴とする化粧板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、建築物の内装、建具の表面化粧、車両内装の表面化粧等にご利用可能であり、意匠性に優れた化粧シート及び化粧板に関する。

【0002】

【従来の技術】

上記化粧シートの一例として、その保護層に電子線硬化型樹脂などの電離放射線硬化型樹脂を設けたものでは、紙、オレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂等の基材シートの表面に木目等の絵柄を設け、その絵柄の表面に電子線硬化型樹脂などからなる保護層を形成している。また、このような化粧シートは、一般に、建具や建築物の内装の内装材などとしてパーティクルボード、ベニヤ板、プラスチック部材、その他の化粧板基材に貼着され、化粧板として使用されている。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

電離放射線硬化型樹脂からなる保護層を形成した化粧シートでは通常その電離放射線硬化型樹脂の架橋分子量が調整されている。この架橋分子量の指標としては、一般に、架橋間分子量あるいは平均架橋分子量が用いられており、従来の電子線硬化型樹脂の架橋間平均分子量は150～1000であり、より好ましくは200～1000、さらに好ましくは250～800に設定されている。ここで、架橋間平均分子量は次の〔数1〕式によって求められる。但し、〔数1〕式において、全体の分子量は、 $\Sigma$ （各成分の配合モル数×各成分の分子量）であり、架橋点の数は、 $\Sigma$ 〔2（各成分の官能基数－1）×各成分のモル数〕である。

## 【数1】

架橋間平均分子量＝全体の分子量（m）／架橋点の数

## 【0004】

この架橋間平均分子量が1000を超えた時では、樹脂全体がやわらくなり過ぎ、電子線硬化型樹脂に特有な硬度が低くなって、保護層の表面の耐擦傷性が問題となる。また、従来の保護層で好ましい範囲とされている250乃至800の架橋間平均分子量であっても、例えばその上限側に近い側の800程度の架橋間平均分子量を有する保護層では、その耐汚染性が問題となり、耐汚染性試験を行った際にその保護層の表面に汚染物質が残存する傾向がある。これに対しその架橋間平均分子量を200以下のものとする事で、保護層の耐汚染性は大幅に向上する。これは分子量に対する官能基の割合の増加から、保護層の表面の硬度が高くなるためであり、汚染物質の表面への残存は抑制される。ところが、架橋間平均分子量を200以下に設定した場合では、電子線硬化型樹脂が硬化の際に凝集し、その下に存在する木目の絵柄等からなる印刷層を破壊してしまい、その結果として密着不良が生じてしまう。これは印刷層を構成するインキは顔料が多いため、層間で剥離が発生し易いためである。

## 【0005】

本発明は上記従来技術の欠点を解決するためのものであり、耐汚染性に優れた保護層を設けると共に、密着不良などの問題も生じない化粧シート及び化粧板を

提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の化粧シートは、基材シート上に印刷層を形成し、その印刷層上に電離放射線硬化型樹脂より構成される保護層を積層してなる化粧シートにおいて、前記印刷層と前記保護層の間に電離放射線硬化型樹脂の硬化時の収縮を緩和する下塗り層を設けたことをその要旨とする。前記下塗り層はその一例としてその膜厚が1～5  $\mu\text{m}$ とされ、前記電離放射線硬化型樹脂は架橋間平均分子量が好ましくは100～200以下に設定される。また、前記電離放射線硬化型樹脂は例えば電子線硬化型樹脂によって構成される。

【0007】

また、本発明の化粧板においては、前述の如き化粧シートが化粧板基材に貼着されて構成される。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本実施態様の化粧シートを図面に基づき詳細に説明する。図1に示すように本実施態様にかかる化粧シート1は、基材シート2と、該基材シート2の表面に設けた印刷層3と、前記印刷層3の表面側に下塗り層4と保護層である電離放射線硬化性樹脂層5が積層されている。

【0009】

基材シート2を構成する材料としては、坪量50～150  $\text{g}/\text{m}^2$ 程度の紙、織布、又は不織布からなる繊維質シート、さらにオレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂などが挙げられる。基材シート2を紙、織布、又は不織布からなる繊維質シートなどで構成する場合には、その厚みは50～300  $\mu\text{m}$ 程度の範囲から選択することができる。繊維質シートを構成する繊維質素材は、セルロースパルプ、麻、木綿、ナイロン等の有機質系の合成又は人造繊維、石綿、硝子、石英、カーボン、チタン酸カリウム等からなる無機質系の繊維が挙げられる。尚、セルロースパルプ繊維を用いた繊維質シートは、いわゆる「紙」であり、具体的には、上質紙、クラフト紙、和紙等が挙げられる。又、化粧紙原紙は上記繊維質シート

等に硬化型樹脂等を含浸してなる、いわゆる含浸紙等を用いることもできる。

【0010】

また、基材シート2の他の一例としては、主原料がハードセグメントとして的高密度ポリエチレン又はポリプロピレンのいずれかからなり、これにソフトセグメントとしてのエラストマー及び無機充填剤を添加してなるもの（第1のポリオレフィン系樹脂）が挙げられる。また、特開平9-111055号公報、特開平5-77371号公報、特開平7-316358号公報等に記載されるエチレン-プロピレン-ブテン共重合体（第2のポリオレフィン系樹脂）を基材シート2に用いることもでき、特公平6-23278号公報記載のハードセグメントとしてのアイソタクチックポリプロピレンとソフトセグメントとしてのアタクチックポリプロピレンとの混合物（第3のポリオレフィン系樹脂）からなるものを基材シート2に用いることもできる。これらには必要に応じて着色剤が添加される。

【0011】

前記第1のポリオレフィン系樹脂に用いられる前記高密度ポリエチレンとしては、好ましくは、比重が0.94～0.96のポリエチレンであって、低圧法で得られる結晶化度が高く分子に枝分かれ構造の少ない高分子である高密度ポリエチレンが用いられる。また、前記第1のポリオレフィン系樹脂に用いられるポリプロピレンとしては、好ましくは、アイソタクチックポリプロピレンが用いられる。

【0012】

前記第1のポリオレフィン系樹脂に用いられる前記エラストマーとしては、ジエン系ゴム、水素添加ジエン系ゴム、オレフィンエラストマー等が用いられる。水素添加ジエン系ゴムは、ジエン系ゴム分子の二重結合の少なくとも一部分に水素原子を付加させてなるもので、ポリオレフィン系樹脂の結晶化を抑えて、その柔軟性を向上させる。ジエン系ゴムとしては、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、プロピレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム等がある。オレフィンエラストマーとしては、2種類又は3種類以上のオレフィンと共重合しうるポリエンを少なくとも1種類加えた弾性共重合体であり、オレフィンはエチ

レン、プロピレン、 $\alpha$ -オレフィン等が使用され、ポリエンとしては、1, 4 ヘキサジエン、環状ジエン、ノルボルネン等が使用される。好ましいオレフィンエラトマーとしては、例えばエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム、エチレン-ブタジエン共重合体ゴム等のオレフィンを主成分とする弾性共重合体が挙げられる。なお、これらのエラストマーは、必要に応じて有機過酸化物、硫黄等の架橋剤を用いて、適量架橋させても良い。

## 【0013】

これらエラストマーの添加量は、10～60重量%、好ましくは30重量%程度である。10重量%より少ないと一定荷重伸度の変化が急峻になり過ぎ、また、破断時伸度、耐衝撃性、易接着性の低下が生じ、60重量%より多いと透明性、耐候性および耐クリープ性の低下が生じる。

## 【0014】

また、前記無機充填剤としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、タルク等の平均粒径0.1～10 $\mu$ m程度の粉末が用いられる。添加量は、1～60重量%程度、好ましくは5～30重量%である。1重量%未満では耐クリープ変形性及び易接着性の低下が生じ、60重量%を越えると破断時伸度及び耐衝撃性の低下が生じる。

## 【0015】

前記第2のポリオレフィン系樹脂としては、エチレン・プロピレン・ブテン共重合体樹脂からなる熱可塑性エラストマーが用いられる。ここで、ブテンとしては、1ブテン、2ブテン、イソブチレンの3種の構造異性体のいずれも用いることができる。共重合体は、ランダム共重合体であって、非晶質の部分を一部含む。

## 【0016】

このようなエチレン・プロピレン・ブテン共重合体樹脂の好ましい具体例としては、次の3つのエチレン・プロピレン・ブテン共重合体樹脂が挙げられる。第1に、特開平9-111055号公報に記載されるエチレン、プロピレン及びブテンの3元共重合体によるランダム共重合体が挙げられる。単量体成分の重量比率はプロピレンが90重量%以上である。メルトフローレートは、230°C、

2. 16kgで1～50g/10分のものが好適である。そして、このような3元ランダム共重合体100重量部に対して、燐酸アリールエステル化合物を主成分とする透明造核剤を0.01～50重量部、炭素数を12～22の脂肪酸アミド0.003～0.3重量部を溶融混練したものが前記ランダム共重合体である。

【0017】

第2に、特開平5-77371号公報に記載されるエチレン、プロピレン及びブテンの3元共重合体であって、プロピレン成分含有率が50重量%以上の非晶質重合体20～100重量%に、結晶質ポリプロピレンを80～0重量%添加してなるエチレン・プロピレン・ブテン共重合体である。第3に、特開平7-316358号公報記載のエチレン、プロピレン、1ブテンの3元共重合体であって、プロピレン及び/又は1ブテン含有率が50重量%以上の低結晶質重合体20～100重量%に、アイソタクチックポリプロピレン等の結晶性ポリオレフィンを80～0重量%混合した組成物に対して、Nアシルアミノ酸アミン塩、Nアシルアミノ酸エステル等の油ゲル化剤を0.5重量%添加したエチレン・プロピレン・ブテン共重合体である。

【0018】

このようなエチレン・プロピレン・ブテン共重合体樹脂は、単独で用いても良いし、上記エチレン・プロピレン・ブテン共重合体樹脂に必要な応じて更に他のポリオレフィン樹脂を混合して用いても良い。

【0019】

また、前記第3のポリオレフィン系樹脂としては、特公平6-23278号公報記載のソフトセグメントとして数平均分子量 $M_n$ が25,000以上、且つ重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ との比 $M_w/M_n \leq 7$ の沸騰ヘプタンに可溶なアタクチックポリプロピレン10～90重量%と、ハードセグメントとして、メルトインデックスが0.1～4g/10分の沸騰ヘプタン不溶性のアイソタクチックポリプロピレン90～10重量%との混合物からなる軟質ポリプロピレンが挙げられる。

【0020】



前記軟質ポリプロピレンの中でも、所謂ネッキングを生じ難く、加熱、加圧を用いて各種形状に成形したエンボス加工する際に適性良好なものとしては、アイソタクチックポリプロピレンとアタクチックポリプロピレンの混合物からなり、且つアタクチックポリプロピレンの成分含有率が5重量%～50重量%であることが好ましく、20重量%～40重量%であることがより好ましい。

【0021】

アタクチックポリプロピレンの重量比率が5重量%未満では、エンボス加工したり、3次元形状や凹凸形状の物品に成形加工する際のネッキングによる不均一なシートの変形や、その結果としての皺、印刷された絵柄の歪み等が生じる。アタクチックポリプロピレンの重量比率が50重量%を越えると、シート自体が変形し易くなり、シートを印刷機に通した時にシートが変形し、印刷された絵柄が歪んだり、多色刷りの場合に見当が合わなくなる等の不良が発生しやすくなる。

【0022】

また、上記基材シート2のオレフィン系樹脂中には所望により、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤等が添加される。着色剤として、チタン白、亜鉛華、べんがら、朱、群青、コバルトブルー、チタン黄、黄鉛、カーボンブラック等の無機顔料、イソインドリノン、ハンザイエローA、キナクリドン、パーマネントレッド4R、フタロシアニンブルー等の有機顔料あるいは染料、アルミニウム、真鍮等の箔粉からなる金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸亜鉛等の箔粉からなる真珠光沢顔料等が用いられる。着色は透明着色、不透明（隠蔽）着色いずれでも可であるが、一般的には被着体を隠蔽するために不透明着色が好ましい。

【0023】

また、熱安定剤としては、フェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フィスファイト系、アミン系等公知のものであり、熱加工時の熱変色等の劣化の防止の向上を図る場合に用いられる。難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの粉末が用いられる。これらは難燃性を付与する場合に添加される。

【0024】

紫外線吸収剤は、樹脂により良好な耐候性を付与するためのものであり、2-ヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収材、サリチル酸フェニル、4-tert-ブチルフェニルサリシート等のサリチル酸エステル系紫外線吸収剤が用いられる。その他に、ベンゾトリアゾール骨格にアクリロイル基又はメタクリロイル基を導入した反応型紫外線吸収剤も用いられる。尚、これらの紫外線吸収剤の添加量は、通常、0.1～10重量%程度である。

【0025】

紫外線による劣化を更に防止し、耐候性を向上させるためには、ラジカル捕捉剤を添加することが好ましい。ラジカル捕捉剤としては、ビスー(2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビスー(N-メチル-2, 2, 6, 6, -テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、その他、例えば特公平4-82625号公報に開示されている化合物等のヒンダード系ラジカル捕捉剤、ピペリジル系ラジカル捕捉剤等が使用される。

【0026】

基材シートは、これらの上記材料をブレンドしたものをカレンダー加工等の常用の方法により製膜して得ることができる。基材シートの厚みは50～200 $\mu$ m程度、好ましくは100 $\mu$ m程度である。

【0027】

印刷層3は、絵柄印刷、着色印刷などにより形成される。印刷層3は具体的には顔料添加による着色(透明又は不透明)の模様又はベタ印刷などであり、グラビア印刷、オフセット印刷、シルクスクリーン印刷、転写シートからの転写印刷等の公知の印刷法を用い、インキ(或いは塗料)にて形成する。印刷層3の模様としては、木目模様、石目模様、布目模様、皮紋模様、幾何学図形、文字、記号などがある。印刷層3に用いられるインキは、バインダーとして、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル、酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、セルロース系樹脂などを用い、1種又は2種以上混合して用いる。またこれに顔料等を添加したものでもよい。印刷層3は基材シート2表面の全面に設けても部分的に設けても何れでもよい。又、印刷層3は図1に示すように、基材シート2の表面全

面に設けたベタ印刷層31と、該印刷層の表面に部分的に設けた模様印刷層32とから構成してもよい。

【0028】

基材シート2が紙の場合は、アクリル硝化綿系インキが好ましい。基材シート2がオレフィン系樹脂の場合は、ウレタン系インキが好ましい。基材シート2が塩化ビニル系樹脂の場合は、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体系インキが好ましい。基材シート2との密着性が良ければ所要の絵柄を構成可能なインキであればその種類を問わない。

【0029】

前記アクリル硝化綿系インキは、アクリル樹脂と硝化綿の混合物であり、両者を任意の割合で混合して用いることができる。アクリル樹脂としては、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、ポリ（メタ）アクリル酸プロピル、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸メチル・（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、（メタ）アクリル酸エチル・（メタ）アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸メチル共重合体、スチレン・（メタ）アクリル酸メチル共重合体等の（メタ）アクリル酸エステルを含む単独又は共重合体からなるアクリル樹脂（但し、ここで（メタ）アクリルとはアクリル又はメタアクリルを意味するものとし、以下同様である。）が挙げられる。これらのアクリル樹脂から選ばれた少なくとも1種と硝化綿を混合してインキ層に用いる。

【0030】

このような印刷層3の上には、電離放射線硬化性樹脂層5の硬化時の収縮を緩和する下塗り層4が形成される。この下塗り層4は、アクリル樹脂、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ブチラール樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩素化ポリエチレンが使用される。

【0031】

下塗り層4を例えばアクリル樹脂を主体とする樹脂層で構成した場合、そのアクリル樹脂としては、前記アクリル硝化綿系インキに用いられるアクリル樹脂と同様に、ポリ（メタ）アクリル酸メチル、ポリ（メタ）アクリル酸エチル、ポリ

(メタ) アクリル酸プロピル、ポリ (メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸メチル・(メタ) アクリル酸ブチル共重合体、(メタ) アクリル酸エチル・(メタ) アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・(メタ) アクリル酸メチル共重合体、スチレン・(メタ) アクリル酸メチル共重合体等の(メタ) アクリル酸エステルを含む単独又は共重合体からなるアクリル樹脂 (但し、ここで(メタ) アクリルとはアクリル又はメタアクリルを意味するものとし、以下同様である。) が用いられる。

【0032】

前記下塗り層 4 としてウレタン樹脂を使用することも可能である。ここでウレタン樹脂としては、ポリオール (多価アルコール) を主剤とし、イソシアネートを架橋剤 (硬化剤) とするポリウレタンを使用できる。ポリオールとしては、分子中に 2 個以上の水酸基を有するもので、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等が使用される。前記イソシアネートとしては、分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する多価イソシアネート、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、或いはヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族 (または脂環族) イソシアネートが用いられる。また、前記下塗り層 4 としてウレタン樹脂とブチラール樹脂を混ぜて構成することも可能である。

【0033】

この下塗り層 4 は電離放射線硬化性樹脂層 5 の硬化時の収縮を緩和するための層であり、その効果を得るために、当該下塗り層 4 の層の厚みが  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  の範囲に設定される。特に、 $2 \mu\text{m}$  以上の膜厚が硬化型樹脂層の収縮の緩和のためには好ましく、また、 $3 \mu\text{m}$  以下の膜厚が層間剥離を防止するためには好ましいため、より好適な膜厚の範囲として、 $2 \sim 3 \mu\text{m}$  程度の膜厚であることがより望ましい。このような範囲の中から選ばれる膜厚を以て下塗り層 4 を前記絵柄層 3 の上に形成し、その上に保護層としての電離放射線硬化性樹脂層 5 を形成することで、電離放射線硬化性樹脂層 5 が硬化する場合にも、当該電子線硬化型樹脂層 5

の凝縮による影響が印刷層 3 に直接及ぶことがなくなり、下塗り層 4 自体の柔軟性によって、電離放射線硬化性樹脂層 5 の硬化時の収縮が十分に緩和される。

【0034】

下塗り層 4 の形成方法としては、直接コーティング法によって形成することができ、また、転写法を用いることも可能である。直接コーティング法によって下塗り層 4 を形成する場合には、グラビアコート、グラビアリバースコート、グラビアオフセットコート、スピナーコート、ロールコート、リバースロールコート、キスコート、ホイラーコート、ディップコート、シルクスクリーンによるベタコート、ワイヤーバーコート、フローコート、コンマコート、かけ流しコート、刷毛塗り、スプレーコート等を用いることができる。また、転写コーティング法としては、一旦、薄いシート（フィルム）基材に下塗り層の塗膜を形成し、しかる後基材の表面に被覆する方法であり、塗工組成物の塗膜を基材と共に立体物に接着するラミネート法や、一旦離型性支持体シート上に塗膜と必要に応じて接着材層を形成した転写シートを接着後、支持体シートのみ剥離する転写法などがある。

【0035】

保護層として用いられる前記電離放射線硬化型樹脂層 5 は、分子中に重合性不飽和結合または、エポキシ基を有するプレポリマー、オリゴマー、及び／又はモノマーを適宜混合した、電離放射線により硬化可能な組成物が用いられる。尚、ここで電離放射線とは、電磁波または荷電粒子線のうち分子を重合或いは架橋し得るエネルギー量子を育するものを意味し、通常紫外線または電子線等を意味する。本実施態様においては、電離放射線硬化性樹脂は電子線の照射によって高硬度に硬化する電子線硬化型樹脂である。

【0036】

上記プレポリマー、オリゴマーには、不飽和ジカルボン酸と多価アルコールの縮合物等の不飽和ポリエステル類、ポリエステルメタクリレート、ポリエーテルメタクリレート、ポリオールメタクリレート、メラミンメタクリレート等のメタクリレート類、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリオールアクリレート、メラミンア

クリレート等のアクリレート、カチオン重合型エポキシ化合物等が挙げられる。

【0037】

ウレタンアクリレートとしては、例えばポリエーテルジオールとジイソシアネートとを反応させて得られる、下記〔化1〕の一般式で表されるポリエーテル系ウレタン（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0038】

〔化1〕

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2-\text{OCONH}-\text{X}-\text{NHCOO}-[\text{CH}(\text{R}^2)-(\text{CH}_2)_n-\text{O}]_m-\text{CONH}-\text{X}-\text{NHCOO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{R}^1)=\text{CH}_2$$
 (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ水素またはメチル基であり、Xはジイソシアネート残基、nは1～3の整数、mは6～60の整数である。)

【0039】

上記のポリエーテル系ウレタン（メタ）アクリレートに使用されるジイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等が挙げられる。上記のポリエーテルジオールとしては、分子量が500～3000のポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0040】

以下、ウレタンアクリレートの製造例を示す。滴下ロート、温度計、還流冷却管及び攪拌棒を備えたガラス製反応容器中に、分子量1000のポリテトラメラレングリコール1000部と、イソホロンジイソシアネート444部とを仕込み、120℃で3時間反応させた後、80℃以下に冷却し、2-ヒドロキシエチルアクリレートを232重量部加え、80℃でイソシアネート基が消失するまで反応させて、ウレタンアクリレートが得られた。

【0041】

電離放射線硬化型樹脂に用いるモノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ メチルスチレ

ン等のスチレン系モノマー、アクリル酸メチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸メトキシブチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸エトキシメチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ラウリル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸-2-(N, N-ジエチルアミノ)エチル、メメタクリル酸-2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸-2-(N, N-ジベンジルアミノ)メチル、アクリル酸-2-(N, N-ジエチルアミノ)プロピル等の不飽和置換酸の置換アミノアルコールエステル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸アミド、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6ヘキサンジオールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の化合物、ジプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等の多官能性化合物、及び／又は、分子中に2個以上のチオール基を有するポリチオール化合物、例えばトリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコール等が挙げられる。

【0042】

電離放射線硬化型樹脂層5には光重合開始剤を添加してもよい。光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 $\alpha$ -アミノキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類、芳香族ジアソニウム塩、芳香族スルホニウム塩、メタロセン、等が挙げられる。又、光重合促進剤（増感剤）としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等を、更に混合して用いることができる。光重合開始剤の添加量は、1~10重量%の範囲が、硬化性が良好であることから好ましい。また光重合開始剤の種類としては、ベンゾフェノン系が硬化性が良好であることから好ましい。

## 【0043】

上記電離放射線硬化性樹脂層 5 にさらに耐擦傷性を付加する目的で球状粒子を混合分散しても良い。球状粒子の材質は架橋硬化性樹脂よりも高硬度であれば良く、無機粒子及び有機樹脂粒子のいずれも用いることができるが、耐摩耗性、硬度の点で、無機粒子が推奨される。球状粒子の架橋硬化性樹脂との硬度の差は、硬度はモース硬度、ビッカース硬度等の方法で計測され、例えば、モース硬度で表した場合、1 以上が好ましい。

## 【0044】

球状粒子の材質は、具体的には、 $\alpha$ -アルミナ、シリカ、酸化クロム、酸化鉄、ダイヤモンド、黒鉛などの無機粒子、および架橋アクリルなどの合成樹脂ビーズ等の有機樹脂粒子が挙げられる。特に、好ましい球状粒子は、非常に硬度が高く、耐摩耗性に対する効果が大きいこと、球形状のものが比較的容易に得やすい等の理由から、球形の $\alpha$ -アルミナが用いられる。

## 【0045】

球状粒子は、真球状、あるいは球を偏平にした回転楕円状ならびに真球状や回転楕円状に近い形状などのように、表面が滑らかな曲線に囲まれていれば良い。球状粒子は、特に粒子表面に突起や角あるいは谷間や凹部のない球状が望ましい。球状粒子は同じ材料の不定形の粒子と比較して、表面樹脂層それ自体の耐摩耗性を大きく向上させると共に、塗工装置を摩耗させず、塗膜の硬化後もこれと接触する他の物を磨耗させず、さらに塗膜の透明度も高くなるという特徴があり、滑らかな形状の場合にその効果が大きい。

## 【0046】

本実施態様において、特に電離放射線硬化型樹脂層 5 の樹脂は、架橋間平均分子量が 100 以上であり 200 以下とするのが好ましい。この範囲であれば耐汚染性試験を行った際にその層表面に汚染物質が残存することなく、層表面は良好な耐汚染性を示す。そして、本実施態様においては、電離放射線硬化性樹脂層 5 が硬化する際にも、下塗り層 4 が樹脂層の硬化による収縮を緩和して、直接印刷層 3 の表面を破壊するようなことが防止される。本来、架橋間平均分子量 200 以下である時は、その架橋反応が層中で強く作用するために大幅な収縮が起こる



が、その収縮による力を前記下塗り層 4 が分散させ、印刷層 3 を破壊から未然に守ることになる。電離放射線硬化型樹脂層 5 の樹脂の平均架橋分子量は、前述（〔数 1〕参照。）のように、全体の分子量を架橋点の数で割ることで求められる。但し、全体の分子量は、 $\Sigma$ （各成分の配合モル数 $\times$ 各成分の分子量）であり、架橋点の数は、 $\Sigma$ 〔1（各成分の官能基数-1） $\times$ 21 $\times$ 各成分のモル数〕である。

【0047】

電離放射線硬化型樹脂層 5 には、耐汚染性を損なわない範囲で、電離放射線非硬化型樹脂を添加することができる。該電離放射線非硬化型樹脂としてはウレタン系、繊維素系、ポリエステル系、アクリル系、ブチラール系、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂が用いられ、特に繊維素系、ウレタン系、ブチラール系は、可撓性の点から好ましい。また、電離放射線硬化型樹脂層 5 は、上記電離放射線硬化型樹脂、球状アルミナ、及びプラスチックビーズ、その他の添加剤等を含む塗工組成物を印刷層 3 が設けられた基材シート 2 の印刷層 3 の上から塗工し、硬化させて形成することができる。電離放射線硬化型樹脂層 5 の塗工組成物には、上記の成分以外に、表面樹脂層としての透明性、耐摩耗性等を損なわない範囲で、染料や顔料等の着色剤、その他の  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$  等の公知の艶消調整剤や増量剤といった充填剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピー性付与剤などの塗料、インキに通常添加される添加剤を加えることができる。

【0048】

電離放射線硬化型樹脂層 5 の塗工組成物には、粘度を調整するために、樹脂の成分を溶解可能であり、常圧における沸点が  $70^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  の溶剤を、組成物中に 30 重量%以下の範囲で用いることができる。溶剤の添加量が 30 重量%以下の範囲であれば、乾燥がスムーズであり、生産スピードの大きな低下がない。

【0049】

上記の溶剤としては、塗料、インキ等に通常使用されるものが使用でき、具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンメチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、

酢酸イソプロピル、酢酸アミルなどの酢酸エステル類、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0050】

電離放射線硬化型樹脂層を形成するには以下の方法を用いることができる。基材シートの表面に塗工組成物を直接塗工する直接コーティング法、又は、剥離性の基材表面に電離放射線硬化型樹脂層を予め形成した後、該層を基材シートの表面に転写する、転写コーティング法が用いられる。基材シートとして化粧紙を用いた場合において、化粧紙原紙の材質として、塗工組成物が浸透しないものを使用した場合には上記の直接コーティング法と転写コーティング法の何方を用いてもよいが、塗工組成物を浸透させるものを使用した場合や、表面に凹凸のある基材、ならびに、塗膜厚みの均一性を出す場合、電離放射線の強度を均一にして均一な耐摩耗性を形成したい場合には、転写コーティング法が用いるのが好ましい。

【0051】

上記直接コーティング法は、グラビアコート、グラビアリバースコート、グラビアオフセットコート、スピナーコート、ロールコート、リバースロールコート、キスコート、ホイラーコート、ディップコート、シルクスクリーンによるベタコート、ワイヤーバーコート、フローコート、コンマコート、かけ流しコート、刷毛塗り、スプレーコートなどを用いることができるが、好ましいのはグラビアコートである。

【0052】

転写コーティング法は、下記の(a)～(d)に示す、一旦薄いシート(フィルム)基材に塗膜を形成し架橋硬化せしめ、しかる後基材の表面に被覆する方法や、塗工組成物の塗膜を基材と共に立体物に接着するラミネート法(a, b)、一旦離型性支持体シート上に塗膜と必要に応じて接着剤層を形成し塗膜を架橋硬化させてなる転写シートを、その塗膜側を立体物に接着後、支持体シートのみ剥離する転写法(c)等の手段を利用することができる。即ち、(a) 特公平2-42080号公報、特公平4-19924号公報等に関示されるような射出成形同

時転写法或いは特公昭50-19132号公報に開示されるような射出成形同時ラミネート法や、(b) 特開平4-288214号公報、特開平5-57786号公報に開示されるような真空成形同時転写法或いは特公昭56-45768号公報に開示されるような真空成形同時ラミネート法や、(c) 特公昭59-51900号公報、特公昭61-5895号公報、特公平3-2666号公報等を開示されるように、ラッピング同時転写法、又はラッピング同時ラミネート法や、(d) 実公大15-31122号公報等を開示されているVカット加工同時ラミネート法或いは特公昭56-7866号公報等を開示されているVカット加工同時転写法などが挙げられる。尚、薄いシート基材に、樹脂層を形成する方法は上記の直接コーティング法と同じ各種のコーティング手段を用いることができる。

【0053】

また下記の(A)～(D)の工程を順次行う方法を用いることもできる(特開平2-26673号公報等記載)。(A) 非吸収性且つ離型性の合成樹脂シートに、未硬化液状の電離放射線硬化型樹脂組成物を塗工し、(B) 前記電離放射線硬化型樹脂組成物の塗布面が基材と接するようにラミネートし、(C) 前記電離放射線硬化型樹脂組成物の塗膜に電離放射線を照射して架橋、硬化させ、(D) 合成樹脂シートを剥離除去する。上記の工程において、電離放射線硬化型樹脂として溶剤で希釈されたものを使用する場合には、工程(A)と(B)との間に溶剤を乾燥する工程を設ける。上記の方注によれば、基材として紙のような浸透性の高い材質の場合であっても、樹脂が基材の裏側に抜ける、いわゆる「うらぬけ」が確実に防止され、基材表面に良好な耐摩耗性の電離放射線硬化型樹脂層5を容易に形成可能である。

【0054】

本発明にかかる化粧板は、図2に示すように、上記の基材シート、印刷層、下塗り層、電離放射線硬化型樹脂層が順次積層された化粧シート1を化粧板基材6に貼着してなるものである。図2に示すように化粧シート1の接着は、化粧板基材6の表面に接着剤7を塗布した後、化粧シート1を接着剤7と接するように化粧板基材6に積層して一体化することで、図3に示すように化粧板8が得られる。接着剤7は、化粧シート1側に塗布してもよい。

【0055】

化粧板基材6としては、木材単板、木材合板、パーティクルボード、MDF（中密度繊維板）等の木質板、石膏板、石膏スラグ板等の石膏系板、珪酸カルシウム板、石綿スレート板、軽量発泡コンクリート板、中空押出セメント板等のセメント板、パルプセメント板、石綿セメント板、木片セメント板等の繊維セメント板、陶器、磁器、せり器、土器、硝子、琺瑯等のセラミックス板、鉄板、亜鉛メッキ鋼板、ポリ塩化ビニルゾル塗工鋼板、アルミニウム板、銅板等の金属板、ポリオレフィン樹脂板、アクリル樹脂板、ABS板、ポリカーボネート板等の熱可塑性樹脂板、フェノール樹脂板、尿素樹脂板、不飽和ポリエステル樹脂板、ポリウレタン樹脂板、エポキシ樹脂板、メラミン樹脂板等の熱硬化型樹脂板、フェノール樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の樹脂を、硝子繊維不織布、布帛、紙、その他の各種繊維質基材に含浸硬化して複合化したいわゆるFRP板等の樹脂板が挙げられる。また、化粧板基材は上記各種基材の2種以上を接着剤、熱融着等の公知の手段により積層した複合基材を用いてもよい。

【0056】

接着剤としては、化粧板基材6と化粧シート1が接着可能なものであればよく、例えば酢ビ系、尿素系等が挙げられる。

【0057】

【実施例】

まず、実施例と比較例に共通した化粧シートである化粧紙原紙として株式会社興人製含浸紙GF601を使用し、該原紙の片面にグラビア印刷法により絵柄インキ〔ザ・インクテック株式会社製HATインキ〕を使用して木目印刷を $5\text{ g/m}^2$ の塗工量で施した。

【0058】

実施例1

このように印刷層まで形成されたものの上に、下塗り層としてアクリル系樹脂（株式会社昭和インク工業所製「CFFプライマー」）をグラビア印刷法によって $2\text{ g/m}^2$ の塗工量となるように塗布した。次いで、高架橋（架橋間平均分子量

150) の電離放射線硬化型樹脂であって下記の組成を有する電子線硬化型樹脂をグラビアリバース方式でその塗工量が  $20 \text{ g/m}^2$  となるようにコーティングし、電子線を  $175 \text{ kV}$  の加速電圧、 $5 \text{ Mrad}$  の条件で照射し、化粧シートを得た。

【0059】

(電子線硬化型樹脂層)

2 官能アクリレートモノマー	40 重量部
3 官能アクリレートモノマー	60 重量部
シリコンアクリレート	1 重量部
シリカ	20 重量部

【0060】

比較例 1

下塗り層を形成することなく前記実施例 1 と同様に電子線硬化型樹脂層を塗布して化粧シートを形成した。電子線硬化型樹脂層の架橋間平均分子量は 150 であり、塗工量は  $20 \text{ g/m}^2$  の条件で化粧シートを得た。

【0061】

比較例 2

下塗り層を形成した後、架橋間平均分子量が 800 の電離放射線硬化性樹脂を使用して化粧シートを作成した。

(電子線硬化型樹脂層)

ウレタンアクリレートオリゴマー	50 重量部
2 官能アクリレートモノマー	30 重量部
3 官能アクリレートモノマー	20 重量部
シリコンアクリレート	1 重量部
シリカ	20 重量部

【0062】

比較例 3

下塗り層を形成することなく前記実施例 1 と同様に電子線硬化型樹脂層を塗布して化粧シートを形成した。電子線硬化型樹脂層の架橋間平均分子量は 800 で

あった。

【0063】

実施例 2

印刷層まで形成されたものの上に、下塗り層としてブチラール系樹脂とウレタン系樹脂を配合したもの（株式会社昭和インク工業所製「B u プライマー」）をグラビア印刷法によって  $2\text{ g/m}^2$  の塗工量となるように塗布した。この下塗り層ではブチラール系樹脂とウレタン系樹脂の比率が 1 対 1 となるように調整した。次いで、高架橋（架橋間平均分子量 150）の電離放射線硬化型樹脂であって実施例 1 の組成を有する電子線硬化型樹脂を同一の条件で照射して化粧シートを得た。

【0064】

比較例 4

実施例 2 と同じ構成であるが、その架橋間平均分子量を 800 にして化粧シートを作成した。

【0065】

これら実施例 1, 2 および比較例 1~4 について、密着性を評価するために碁盤目セロテープ密着試験を行い、耐汚染性を評価するために、J I S K 6902 の耐汚染性試験を行った。ここで、碁盤目セロテープ密着試験とは、2 ミリ間隔の縦横 10 区分の碁盤目状に化粧シート表面をカッターで切り、粘着性テープを貼った後に剥がすことをテープを取り替えながら 3 回繰り返して、何枚の碁目が剥がれずに残っているかを数える試験である。また、耐汚染性試験は化粧シートが貼着された化粧板から適当な大きさの試験片を 2 枚切り取り、それらの化粧面に各汚染材料（ここでは靴墨）を付着させ、一方の試験片は時計ざらでカバーし他方はカバーしないで、24 時間静かに置く。これらの試験片を水で洗い更にメチルアルコールまたはエチルアルコールで洗い、乾燥した清浄なガーゼで拭ってから 1 時間放置する。そしてこれらの試験片の化粧面の変化を肉眼で観察するものである。これらの試験結果を表 1 に示す。

【0066】

【表 1】

## 化粧シートの構成と性能

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
層 構 成	下塗り層	CFF	Bu	—	CFF	—	Bu
	電子線硬化型樹脂	150	150	150	800	800	800
物 性	セロテープ 密着性	100/ 100	100/ 100	80/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100
	耐汚染性	汚染なし	汚染なし	汚染なし	汚染あり	汚染あり	汚染あり

## 【0067】

表1より明らかなように、電子線硬化型樹脂層の架橋間平均分子量が150の場合には、耐汚染性試験で汚染なしとなるが、架橋間平均分子量が800の場合には汚染ありとなっている。そして、架橋間平均分子量150のものでも、下塗り層を設けていない比較例1では、セロテープによる密着性試験で、80/100と20%も剥離していることが示されており、下塗り層が密着性の向上に大きく貢献していることが明らかとなった。

## 【0068】

## 【発明の効果】

以上説明したように本発明の化粧シートおよび化粧板は、保護層を構成する電離放射線硬化型樹脂の硬化の際に、その収縮を緩和する下塗り層を設けており、架橋間平均分子量が高くて耐汚染性に優れ且つ密着不良などの問題も生じない保護層を形成できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明化粧シートの一例を示す縦断面図である。

【図 2】 本発明化粧シートを用いて化粧板を製造する工程の説明図である。

【図 3】 本発明化粧板の 1 例を示す縦断面図である。

【符号の説明】

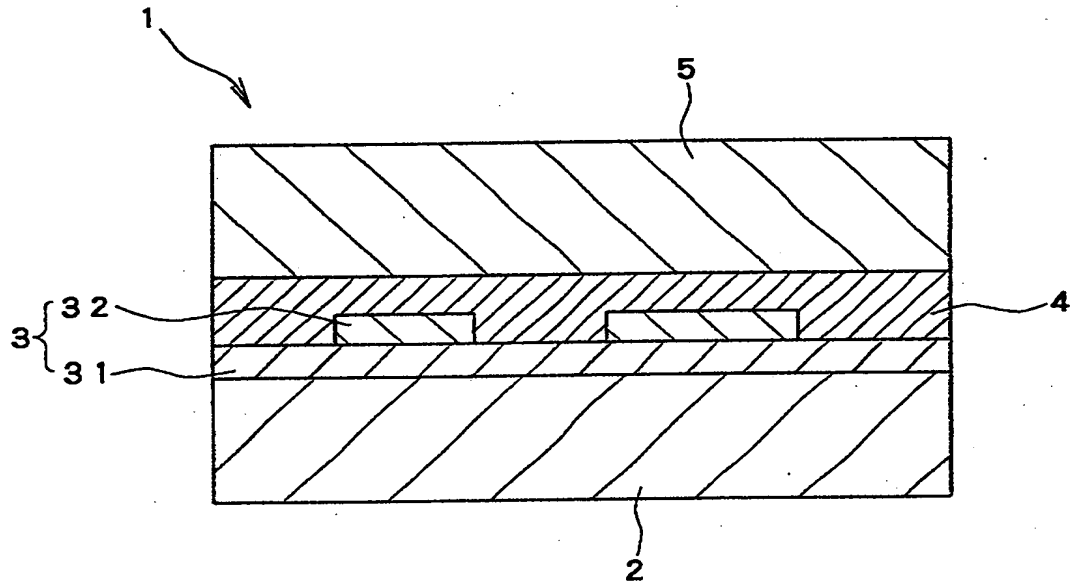
- 1 化粧シート
- 2 基材シート
- 3 印刷層
- 4 下塗り層
- 5 電離放射線硬化性樹脂層
- 6 化粧板基材
- 7 接着剤



【書類名】

図面

【図 1】



1 : 化粧シート

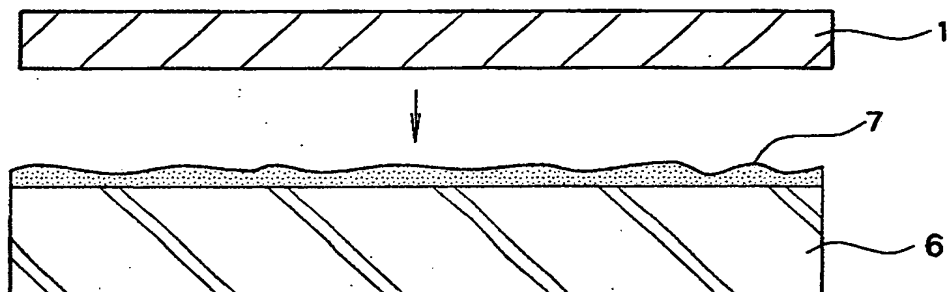
4 : 下塗り層

2 : 基材シート

5 : 電離放射線硬化型樹脂層

3 : 印刷層

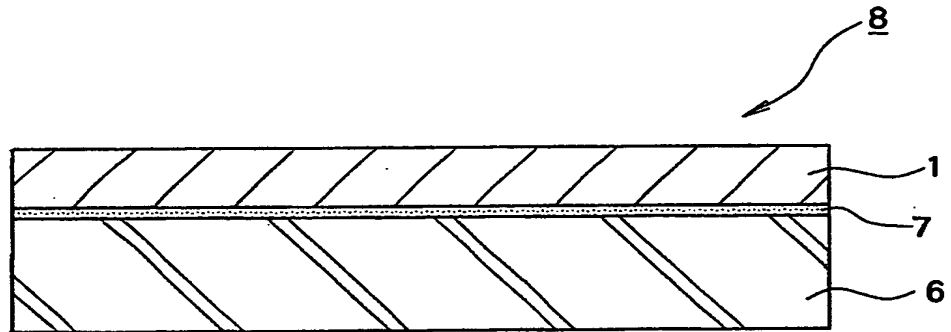
【図 2】



6 : 化粧板基材

7 : 接着剤

【図 3】



8 : 化粧板

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】電離放射線硬化性樹脂からなる保護層を形成した化粧シートにおいて、耐汚染性に優れた化粧シートを作成すると共に、密着不良などの問題も生じないようにする。

【解決手段】基材シート 2 上に印刷層 3 を形成し、その印刷層 3 上に電離放射線硬化型樹脂より構成される保護層 5 を積層してなる化粧シートにおいて、前記印刷層 3 と前記保護層 5 の間に該電離放射線硬化型樹脂の硬化時の収縮を緩和する下塗り層 4 を設ける。電離放射線硬化性樹脂の架橋間平均分子量が 100 乃至 200 程度の高架橋な範囲において、良好な密着性を保ちながら、耐汚染性の問題を解決できる。

【選択図】 図 1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】  
【識別番号】 000002897  
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社  
【代理人】 申請人  
【識別番号】 100077573  
【住所又は居所】 東京都中央区銀座8-19-3 銀座竹葉亭ビル8  
階 清水・細井特許事務所  
【氏名又は名称】 細井 勇

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002897]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名	大日本印刷株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)